

*Priority
paper*
11-16-01

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

JC971 U.S. PTO
09/855107
05/14/01

In re application of :
Fujio TANAKA :
Ichiro SUGAWARA :
Takashi ADACHI :
Kazuhisa MINE :
Serial No. Not Yet Assigned :
Filed Concurrently Herewith :

PROCESS FOR PRODUCING A
PURIFIED AQUEOUS HYDROGEN
PEROXIDE SOLUTION

Pittsburgh, Pennsylvania
May 14, 2001

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

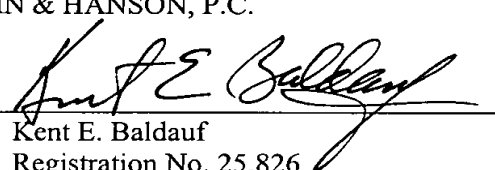
Attached hereto are certified copies of Japanese Patent Application Nos. 2000-186903 and 2000-371995, which correspond to the above-identified United States application and which were filed in the Japanese Patent Office on June 21, 2000 and December 6, 2000, respectively.

The priority benefits provided by Section 119 of the Patent Act of 1952 are claimed for this application.

Respectfully submitted,

WEBB ZIESENHEIM LOGSDON
ORKIN & HANSON, P.C.

By


Kent E. Baldauf
Registration No. 25,826
Attorney for Applicants
700 Koppers Building
436 Seventh Avenue
Pittsburgh, PA 15219-1818
Telephone: 412-471-8815
Facsimile: 412-471-4094

Fujio TANAKA et al.

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JC971 U.S. PTO
09/855107
05/14/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 6月21日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-186903

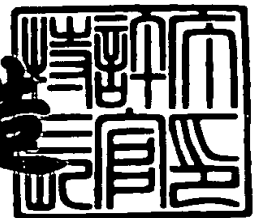
出 願 人
Applicant(s):

三徳化学工業株式会社

2001年 2月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3003848

【書類名】 特許願

【整理番号】 QS-324P010

【提出日】 平成12年 6月21日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 田 中 富士夫

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 菅 原 一 郎

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 安 達 孝

【発明者】

【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区芋沢字大竹新田 1 0 番地 2 号 三徳
化学工業株式会社内

【氏名】 嶺 和 久

【特許出願人】

【識別番号】 300046821

【氏名又は名称】 三徳化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081994

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100103218

【弁理士】

【氏名又は名称】 牧 村 浩 次

【選任した代理人】

【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0008742

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 精製過酸化水素水の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属イオン不純物が含まれた過酸化水素水を
 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させた後、
炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂と接触
させ、

次いで、 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させる
ことを特徴とする精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 2】

前記 H^+ 型カチオン交換樹脂が、カチオン交換樹脂を下降流の無機酸水溶液で
処理したのち、超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を 2 回以上繰り返
すことによって再生されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載の精製過
酸化水素水の製造方法。

【請求項 3】

炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂が、アニオン
交換樹脂を炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液で処理したのち、超
純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を 2 回以上繰り返すことによって再
生されたものであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の精製過酸化水素
水の製造方法。

【請求項 4】

過酸化水素水中の過酸化水素の濃度が 4 0 ～ 7 0 重量%である請求項 1 ～ 3 の
いずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 5】

前記過酸化水素水が、予め、凝集化剤が添加され、過酸化水素水に含まれる固
形不純物を精密フィルターで濾過して得られたものであることを特徴とする請求
項 1 ～ 4 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 6】

前記凝集化剤が、リン酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、アミノトリ(メチレンホスホン酸)およびその塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン系化合物であること特徴とする請求項 5 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 7】

前記リン系化合物は、リン原子換算で、過酸化水素中に含まれる A 1 イオン不純物(金属原子 A 1 に換算)に対し、A 1 / P 原子比が 0. 0 4 5 以下となるように添加されることを特徴とする請求項 6 に記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【請求項 8】

精密フィルターの平均孔径が 0. 2 μ m 以下であることを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれかに記載の精製過酸化水素水の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の技術分野】

本発明は精製過酸化水素水の製造方法、特に、過酸化水素水中に不純物として含まれる金属およびカチオン不純物(金属イオン不純物)を、精度よく、p p t オーダー(10¹²分の1)ないしサブ p p t まで除去することが可能な高純度過酸化水素水の製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【発明の技術的背景】

過酸化水素水は、紙、パルプの漂白、化学研磨液等の多くの分野で広く利用されているが、近年、シリコンウエハの洗浄剤や半導体工程の洗浄剤などの電子工業分野における利用が増大し、これにともない、過酸化水素水中の種々の不純物を極力低減した高純度な品質が要求されている。

【 0 0 0 3 】

ところで一般に、過酸化水素は、現在では、主にアントラキノン法により製造されている。その製造方法は、まず、2-アルキルアントラキノンなどのアントラキノン誘導体を、水不溶性の溶媒中で水素化触媒の存在下で水素化してアント

ラヒドロキノンとし、触媒を除去した後、空気により酸化することによって2-アルキルアントラキノンと再生するとともに、このとき生成する過酸化水素を水で抽出することによって過酸化水素含有水溶液を得る方法である。この方法をアントラキノン自動酸化法という。

【0004】

この方法によって製造された過酸化水素水中には、装置材質などに起因するAl、Fe、Crなどの金属イオン不純物が混入し、通常、過酸化水素濃度10～70重量%の過酸化水素水中には、このような金属イオン不純物が数十mg～数μg/リットルの量で含まれている。

このような金属イオン不純物が存在している過酸化水素水を半導体製造分野に使用すると、得られる半導体の信頼性を著しく低下させることがある。近年、半導体の信頼性に対する要求水準は、一層高度なものとなり、そのために各金属イオン成分の濃度が一層低い水準、具体的にはpptオーダー程度まで、過酸化水素水を精製する必要がある。

【0005】

従来、過酸化水素水に含まれるこれらの金属イオン不純物を除去し、精製する方法として、スルホン酸基を有するH⁺型強酸性カチオン交換樹脂に過酸化水素水を接触させることが提案されている。しかしながら、単に強酸性カチオン交換樹脂に過酸化水素水を接触させるだけでは、Naなどの錯形成し難い金属イオン不純物は除去されるものの、完全には溶解しなかったり、あるいは特に水酸化物イオンと錯形成し易い金属イオン、たとえばAl、Fe、Crなどに由来する金属イオン不純物は除去することはできなかった。さらに、カチオン交換樹脂が過酸化水素水との接触によって劣化し、カチオン交換樹脂のSO₃H基に由来する多量の硫酸根が生じてしまう問題点がある。

【0006】

このため、カチオン交換樹脂と過酸化水素水とを接触させたのち、さらに4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂をOH⁻型とし、これに過酸化水素水を接触させることによって、強酸性カチオン交換樹脂では除去できないこれらの不純物を除去する方法も知られている。

しかしながら、 OH^- 型強塩基性アニオン交換樹脂を用いると、過酸化水素水がアニオン交換樹脂中の水酸化物イオン (OH^-) との接触により分解することがあり、しかもこの分解は過酸化水素水中の Fe 、 Cr などの金属イオン不純物の存在によってさらに促進されてしまうことがあった。

【 0 0 0 7 】

ところで、過酸化水素水の分解を抑制しながら、金属イオン不純物を除去する方法として、たとえば、特公昭 3 5 - 1 6 6 7 7 号公報ではアニオン交換樹脂中のイオンの形を水酸化物イオン型から炭酸イオン型、あるいは炭酸水素イオン型に変え、塩基度を低下させることによりアニオン交換樹脂の使用を可能にすることが示されており、また特開平 5 - 1 7 1 0 5 号公報では過酸化水素水をアニオン交換樹脂に接触させる際に酸を添加する方法が開示されている。

【 0 0 0 8 】

しかしながらこれらの場合でも溶解していない金属イオン不純物、水酸化物イオンと錯形成し易い金属イオン不純物は十分に除去されずに残存し、高純度の過酸化水素水を得ることはできなかった。さらにこれら残存している金属イオン不純物の影響のため、完全に過酸化水素の分解を抑えることが難しく、その結果、安全に過酸化水素水を精製することは困難であった。

【 0 0 0 9 】

このような金属イオン不純物、特に Al 、 Fe 、 Cr が低濃度にまで除去された高純度の過酸化水素水を、安全に、かつ効率よく製造する方法として、たとえば、特開平 8-73205 号公報では、過酸化水素水を精製するに際して、過酸化水素水に酸解離指数 (pK_a) が 5 以下の酸を過酸化水素水 1 リットルに対し 0. 0 0 5 ~ 5 ミリ当量添加した後、スルホン酸基を有する H^+ 型の強酸性カチオン交換樹脂またはスルホン酸基を有する H^+ 型の強酸性カチオン交換樹脂と強塩基性アニオン交換樹脂の混合床に接触させることが提案されている。

【 0 0 1 0 】

また、特開平 7-187616 号公報では、架橋度が 5 以下の強酸性アニオン交換樹脂を使用する方法が開示されている。特開平 7-172805 号公報では、炭酸アンモニウムまたは炭酸水素アンモニウムを使用して炭酸イオン型または炭酸水素イオン型

にしたアニオン交換樹脂を使用することが開示されている。この特開平7-172805号公報には、必要に応じて、カチオン交換樹脂と組み合わせて使用してもよいことが開示されている。

【 0 0 1 1 】

さらに、特開平8-337405号公報には、イオン交換樹脂として、金属イオン成分が0.1重量ppb以下の高純度無機酸水溶液と接触させたのち、金属イオン成分濃度が0.1重量ppb以下の超純水と接触させることによって前処理したものを使用して金属イオン不純物を除去することが開示され、特開平9-12306号公報では金属イオン成分濃度が20ppt以下である過酸化水素水と接触させたイオン交換樹脂を使用することによって金属イオン不純物を除去することが開示されている。

【 0 0 1 2 】

しかしながら、これらの方法では、いずれも金属イオン成分不純物は1ppbオーダー程度にしか除去できず、このため、従来の方法で精製された過酸化水素水は、電子工業分野のように高純度な品質が要求される分野には、使用することが困難であった。しかも、上記した従来の精製方法のなかには、高純度無機酸水溶液を使用したり、また、金属イオン成分濃度が20ppt以下である過酸化水素水を使用するなど、生産コストがかかり、実用的ではないという問題があった。

【 0 0 1 3 】

このような状況のもと、本発明者らは、前記問題点を解決すべく鋭意検討したところ、過酸化水素水を、 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させた後、炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂と接触させ、さらに、再度 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させることによって、過酸化水素水中の金属イオン不純物をpptオーダー(10^{12} 分の1)まで除去することが可能であり、しかも、この精製方法は、金属イオン不純物除去レベルの再現性が非常に高いことを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 4 】

なお、従来より、過酸化水素水を精製するに際して、過酸化水素水をカチオン交換樹脂と接触させた後にアニオン交換樹脂と接触させる精製方法やカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合床を使用する精製方法は知られていた（たとえ

ば、特開平8-73205号公報参照)。しかしながら、これらの方法では、最終的に使用されるアニオン交換樹脂に起因するNa、K、Alなどの金属イオン不純物が過酸化水素水中に溶出してしまい、金属イオン不純物成分として存在してしまうことを本発明者らは見出した。そして、このアニオン交換樹脂に起因するNa、K、Alなどの金属イオン不純物を再度、カチオン交換樹脂で除去すれば、極めて高い純度まで金属イオン不純物を除去することができるとともに、除去レベルの再現性を高くすることが可能であることを見出した。

【 0 0 1 5 】

【発明の目的】

本発明は、金属イオン不純物を含む過酸化水素水を精製して金属イオン不純物が極力除去された高純度な過酸化水素水を製造する方法を提供することを目的としている。

【 0 0 1 6 】

【発明の概要】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法は、金属イオン不純物が含まれた過酸化水素水を H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させた後、

炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂 と接触させ、次いで、 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させる。

このように3段階のイオン交換樹脂で処理することによって、金属イオン不純物が極力除去された高純度な過酸化水素水を製造することができる。

【 0 0 1 7 】

前記 H^+ 型カチオン交換樹脂は、カチオン交換処理を、無機酸水溶液で処理したのち、超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。また、前記炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂を炭酸ナトリウムまたは炭酸水素ナトリウム水溶液で処理したのち、超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。

【 0 0 1 8 】

過酸化水素水中の過酸化水素の濃度は、40～70重量%好ましくは45～65重量%の範囲にあることが望ましく、このような過酸化水素濃度のものを用いると、特に不純物を効率よく除去することができる。

前記過酸化水素水は、予め、凝集化剤が添加され、過酸化水素水に含まれる固形分不純物が精密フィルターで濾過されたものが好ましい。このように、予め過酸化水素水に、凝集化剤を添加して、精密フィルターで濾過しておくことによって、イオン交換処理によって除去できない不溶性金属イオン不純物成分が除去されるので、その結果、過酸化水素水中の金属イオン不純物をpptオーダー（ 10^{12} 分の1）まで除去することが可能となる。しかもこの製造方法によればこのような金属イオン不純物除去レベルの再現性も高い。

【0019】

凝集化剤としては、リン酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、アミノトリ(メチレンホスホン酸)およびその塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン系化合物が好ましい。このようなリン系化合物は、リン原子換算で、過酸化水素中に含まれるAlイオン不純物（金属原子Al換算）に対し、Al/P原子比が0.045以下となるように添加されることが好ましい。

【0020】

本発明で使用される精密フィルターの平均孔径は、 $0.2\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0021】

【発明の具体的説明】

以下、本発明に係る精製過酸化水素水の精製方法について具体的に説明する。なお、本明細書中において、%、ppm、ppbおよびpptは、いずれも重量%、重量ppm、重量ppbおよび重量pptを示す。

本発明で使用される過酸化水素水としては、アントラキノン自動酸化法、水素と酸素を直接反応させる直接合成法など、公知の製造法によって製造されたものが使用される。

【0022】

この過酸化水素水中には、通常、金属イオン不純物が、数ppbから数十ppmのオーダーで含まれている。金属イオン不純物としては、Ag、Al、As、Au、B、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Fe、Ga、Ge、In、K、Li、Mg、Mo、Na、Nb、Ni、Pb、Pd、Pt、Sb、Sr、Ta、Ti、Tl、V、Zn、Zrなどが挙げられる。この金属イオン不純物は、たとえば製造時（抽出、蒸留、希釈）に使用される水、空气中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

過酸化水素水中の過酸化水素の濃度は、40～70重量%好ましくは45～65重量%の範囲にあることが望ましく、このような過酸化水素濃度のものを用いると、特に酸化ケイ素系不純物を効率よく除去することができる。

【0023】

本発明に係る精製過酸化水素水の製造方法では、このような過酸化水素水中の金属イオン不純物を、まず、過酸化水素水を H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させる。

本発明で使用される H^+ 型カチオン交換樹脂は、強酸性カチオン交換樹脂として公知のものが使用される。強酸性カチオン交換樹脂の種類としては、一般にはスチレンージビニルベンゼン架橋共重合体にスルホン酸基を導入した網目状分子構造からなる強酸性カチオン交換樹脂が好ましい。このような H^+ 型強酸性カチオン交換樹脂としては、たとえばPK216、SK-1B、IR-120Bなどが使用される。

【0024】

H^+ 型カチオン交換樹脂は、カチオン交換樹脂を下降流の無機酸水溶液（再生剤）で処理したのち、上昇流の超純水で洗浄する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。

無機酸としては、硫酸、塩酸などの公知の無機酸が使用される。

再生剤水溶液中の無機酸濃度としては、5～15重量%好ましくは5～12重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するカチオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～12倍の範囲にあることが望ましい。

【0025】

通常、カチオン交換樹脂と再生剤水溶液との接触は、再生剤水溶液を通液したのち、押出し、超純水で水洗することによって行われるが、本発明では、特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。具体的には、特に再生剤水溶液の下降流通液と、超純水の上昇流通液を2回以上繰り返すことが望ましい。このように無機酸水溶液-超純水通液を繰り返すことで、カチオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【0026】

本発明において、不純物を含む過酸化水素水を H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させる方法は、通常、連続通液方式が採用され、カチオン交換樹脂層を通過させる過酸化水素水は、空間速度(SV)が、 $5 \sim 40 \text{ Hr}^{-1}$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の範囲で行うことが望ましい。

こうして H^+ 型カチオン交換樹脂で処理することによって、過酸化水素水中のカチオン性の金属イオン不純物が除去される。

【0027】

次に、本発明では、過酸化水素水をアニオン交換樹脂と接触させる。アニオン交換樹脂としては、炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂が使用される。

本発明で使用されるアニオン交換樹脂としては、一般にはスチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体をクロロメチル化後、アミノ化をトリメチルアミン、ジメチルエタノールアミンで行い4級化して得られる強塩基性樹脂(交換基は第4級アンモニウム基)、スチレン-ジビニルベンゼン架橋共重合体で第1ないし第3級アミンを交換基とする弱塩基性樹脂、アクリル酸系架橋重合体で第3級アミンを交換基とする樹脂、ピリジル基または置換ピリジル基を有するポリマーからなるピリジン系アニオン交換樹脂などが挙げられる。このうち、第4級アンモニウム基を有する強塩基性アニオン交換樹脂が好ましい。このような第4級アンモニウム基のアニオン交換樹脂としては、多くの種類のものが市販されている。たとえばダイヤイオンのPAシリーズ(たとえばPA-316、PA416)、SAシリーズ(たとえばSA-10A、SA-20A)、アンバーライトのIRAシ

リーズ（たとえばIRA-400、IRA-410、IRA-900、IRA-904）が代表例として挙げられる。これらの樹脂は一般に塩化物イオン型で上市されている。

【0028】

本発明において、炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂に変換する前のイオン型としては、上市されている塩化物イオン型をそのまま用いることができるが、従来の過酸化水素の精製技術に使用されている水酸化物イオン型、フッ化物イオン型等を用いることも可能であり、これら以外のイオン型のものを使用してもよい。

【0029】

アニオン交換樹脂の再生は、通常最初に水酸化物イオン型にアニオン交換樹脂を変換したのち、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型に変換することによって行われる。

水酸化物イオン型アニオン交換樹脂は、アニオン交換樹脂を下降流の強アルカリ水溶液（再生剤）で処理したのち、上昇流の超純水で処理する操作を一工程とし、その工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。強アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの公知のアルカリが使用される。

【0030】

再生剤水溶液中の強アルカリ濃度としては、2～10重量%好ましくは2～8重量%の範囲にあるものが好適である。このような再生剤の使用量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～6倍の範囲にあることが望ましい。

通常、アニオン交換樹脂と再生剤水溶液との接触は、再生剤水溶液を通液したのち、押し出し超純水で水洗することによって行われるが、本発明では特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。具体的には、特に再生剤水溶液の下降流通液と、超純水の上昇流通液を2回以上繰り返すことが望ましい。このように強アルカリ水溶液-超純水通液を繰り返すことで、アニオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【 0 0 3 1 】

炭酸イオン型または炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂は、上記で処理した水酸化物イオン型アニオン交換樹脂を下降流の炭酸塩または炭酸水素塩水溶液（再生剤）で処理したのち、上昇流の超純水で処理する操作を一工程とし、この工程を2回以上繰り返すことによって再生されたものが好ましい。

炭酸塩および炭酸水素塩としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウムなどの公知の炭酸塩または炭酸水素塩が使用される。

【 0 0 3 2 】

再生剤水溶液中の炭酸塩または炭酸水素イオン濃度としては、5～15重量%好ましくは5～12重量%の範囲にあるものが好適に使用される。このような再生剤の使用量は、処理するアニオン交換樹脂の樹脂量（体積）の3倍以上、好ましくは4～10倍の範囲にあることが望ましい。

通常、アニオン交換樹脂と再生剤水溶液との接触は、前記した方法と同様に、再生剤水溶液を通液したのち、押し出し、超純水で水洗することによって行われるが、本発明では特に2回以上、再生剤通液・超純水水洗のサイクルを繰り返すことが望ましい。また、前記と同様に、特に再生剤水溶液の下降流通液と、超純水の上昇流通液を2回以上繰り返すことが望ましい。このように炭酸塩または炭酸水素塩水溶液-超純水通液を繰り返すことで、前記したようにアニオン交換樹脂が収縮・膨潤するため、交換樹脂の内部まで洗浄できる。

【 0 0 3 3 】

本発明において、過酸化水素水を炭酸イオン型または炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂と接触させる方法は、通常、連続通液方式が採用され、アニオン交換樹脂層を通過させる過酸化水素水は、空間速度（SV）が、5～40 Hr⁻¹、好ましくは10～30 Hr⁻¹の範囲で行うことが望ましい。

このようなアニオン交換樹脂と過酸化水素水との接触は、樹脂の酸化劣化防止、接触時の分解ガスの発生防止および分解発熱などの安全上の面から、低温で行うことが好ましい。特に、H⁺型カチオン交換樹脂で処理された過酸化水素水中には、過酸化水素の解離によって生じる以上のH⁺が含まれていることがあり、

この H^+ とアニオン交換基の(OH^-)とが中和反応して、発熱することがある。また、炭酸イオン型または炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂と過酸化水素水とを接触させる場合、過酸化水素水の分解によって分解ガスが発生し、かつ分解発熱することがある。このため、アニオン交換樹脂で過酸化水素水进行处理する場合には、過酸化水素水を $5^{\circ}C$ 以下の低温に冷却しておくことが望ましい。

【0034】

このようにアニオン交換樹脂と過酸化水素水とを接触させることによって、アニオン性の金属錯体不純物や他のアニオン類および使用した H^+ 型カチオン交換樹脂に起因する硫酸イオンが除去される。

本発明では、こうしてアニオン交換樹脂と過酸化水素水とを接触させたのち、再度、 H^+ 型カチオン交換樹脂と過酸化水素水とを接触させる。 H^+ 型カチオン交換樹脂としては、前記したものと同様のものが使用される。過酸化水素水をカチオン交換樹脂と接触させる方法は、前記したように連続通液方式で行われ、 H^+ 型カチオン交換樹脂層を通過させる過酸化水素水は、空間速度(SV)が、 $5 \sim 40$ 、好ましくは $10 \sim 30 \text{ Hr}^{-1}$ の範囲で行うことが望ましい。本発明では、アニオン交換樹脂で処理した過酸化水素水をさらに H^+ 型カチオン交換樹脂で処理している。このように、再度 H^+ 型カチオン交換樹脂で処理することによって、アニオン交換樹脂中に不純物として含まれる微量の Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} などが除去できるので、極めて高レベル(pptオーダー)まで金属イオン不純物を除去できる。なお、除去されるべき Na^+ 、 K^+ 、 Al^{3+} などのカウンターイオンは炭酸イオンまたは炭酸水素イオンであり、これらはカチオン交換後に二炭酸化炭素となって揮散し、過酸化水素水中には残存しない。

【0035】

本発明に係る精製過酸化水素の製造方法では、上記のような3段階のイオン交換樹脂による処理に先立ち、過酸化水素水に凝集化剤を添加したのち、精密フィルターで濾過し、過酸化水素水中に含まれる不溶性金属イオン不純物を固形分不純物として除去しておくことが望ましい。

このような不溶性金属イオン不純物も、溶解性の金属イオン不純物と同様に製造時に使用される水、空気中に浮遊している成分、製造設備の材質に由来する。

【 0 0 3 6 】

凝集化剤は、過酸化水素水中の不溶性金属イオン不純物を凝集させて濾過可能とするために添加されるものであり、通常、リン系化合物が使用される。リン系化合物としては、リン酸、ポリリン酸、酸性ピロリン酸ナトリウム、アミノトリ(メチレンホスホン酸)およびその塩、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)およびその塩からなる群から選ばれる少なくとも一種のリン系化合物が好適に使用される。

【 0 0 3 7 】

このようなリン系化合物は、特に過酸化水素水中に A l イオン不純物が含まれている場合に、リン原子換算で、過酸化水素水中に含まれる A l イオン不純物(金属原子換算: A l) に対し、 $A l / P$ 原子比が 0. 0 4 5 以下、好ましくは、0. 0 0 5 ~ 0. 0 4 5 となるように添加されることが望ましい。

リン系化合物を添加したのち、通常、1 日以上、好ましくは 1 日 ~ 5 日間熟成することが望ましい。熟成は攪拌条件下であっても非攪拌条件下であってもよい。この熟成によって、過酸化水素水中に含まれる不溶性金属イオン不純物が濾過可能な程度まで凝集・成長する。

【 0 0 3 8 】

本発明で使用される精密フィルターの平均孔径は 0. 2 μm 以下好ましくは 0. 1 μm 以下であることが望ましい。このような精密フィルターを構成する材質としては、過酸化水素水に溶出する成分が含まれていなければ特に制限されるものではないが、フッ素樹脂、ポリエチレンやポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂などからなるものが使用される。このうち特に、フッ素樹脂からなるものが好ましい。

【 0 0 3 9 】

こうして得られた過酸化水素水は、さらに必要に応じて、超純水を加えて過酸化水素濃度を調製してもよい。使用される超純水としては、不純物が高度に除去されたものが好適に使用される。

以上のような操作によって、金属イオン不純物の濃度が ppt オーダーないしサブ ppt オーダーまで除去された高純度精製過酸化水素水を製造することができ

る。

【0040】

また、本発明では、公知の方法により、予め有機不純物や酸化ケイ素化合物などの他の不純物を高度に除去する精製した過酸化水素水を用いてもよく、また本発明による製造方法によって得られた高純度過酸化水素水をさらに、公知の方法を用いて、有機不純物や酸化ケイ素化合物などの他の不純物を除去してもよい。有機不純物や酸化ケイ素化合物などの他の不純物を除去する公知の方法としては、蒸留、限外濾過膜、吸着樹脂、キレート樹脂、フッ化物イオン型アニオン交換樹脂等を使用する方法が挙げられる。これらの方法と本発明の方法とを組み合わせることで、金属イオン不純物のみならず、他の不純物等を高度に除去することができる。

【0041】

【発明の効果】

本発明により、過酸化水素水中に含まれる金属イオン不純物を効果的に除去することができ、金属イオン不純物含有量が数pptオーダーと極めて高品質の過酸化水素水を製造することができる。また、本発明の方法では、金属イオン不純物含有量の再現性も良く安定している。

【0042】

【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれらの実施例によりなんら限定されるものでない。

ここで、金属イオン不純物の測定はフレイムレス原子吸光法、ICP-AES法、ICP-MS法により行なった。なお、ppb、pptは、重量ppb、重量pptである。

【0043】

【実施例1】

下記表1に示される金属イオン不純物を含有する60.1重量%過酸化水素水に、酸性ピロリン酸ナトリウムを、0.070g/リットルとなるように添加したのち、3日間放置して熟成したのち、0.1 μ mの平均孔径のフィルターにて

濾過した。添加した酸性ピロリン酸ナトリウム中のP原子と、金属イオン不純物中の金属原子Alとの比(Al/P原子比)は、0.039であった。

【0044】

濾過した過酸化水素水を、 H^+ 型カチオン樹脂が充填されたカラム内に、空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させたのち、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂が充填されたカラム内に、 5°C に冷却しながら空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂と接触させ、続いて H^+ 型カチオン樹脂が充填されたカラム内に、空間速度 $SV = 15 \text{ Hr}^{-1}$ で連続的に通液して H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させて精製した。

【0045】

なお、 H^+ 型カチオン交換樹脂としては、SK-1Bを使用した。この H^+ 型カチオン交換樹脂は、精製とは別のカラムにて Na^+ 型のカチオン交換樹脂を充填し、再生剤として10重量%塩酸水溶液を用いて、再生剤を含む水溶液を下降流通液した後、超純水を上昇流通水する操作を2回繰り返し、超純水水洗して調製し、これをスラリー状で精製カラムに充填して、用意した。また、炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂としては、SA-20Aを使用した。この炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂は、精製とは別のカラムにて最初に (Cl^-) 型のアニオン交換樹脂を充填し、再生剤として5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を用いて、再生剤を含む水溶液を下降流通液した後、超純水を上昇流通水する操作を2回繰り返し、超純水水洗して調製し、次いで再生剤として10重量%の炭酸水素ナトリウム水溶液を用いて、再生剤を含む水溶液を下降流通液した後、超純水を上昇流通水する操作を2回繰り返し、超純水水洗して調製し、これをスラリー状で精製カラムに充填し、用意した。

【0046】

過酸化水素水の通液終了後、不純物が高度に除去された超純水で精製過酸化水素水を希釈して、過酸化水素濃度が31重量%の精製過酸化水素水を調製した。

得られた精製過酸化水素水中の金属イオン不純物濃度はICP-MS法により測定した。また、原料過酸化水素水中の金属イオン不純物はフレイムレス原子吸

光法、ICP-AES法により測定した。

【0047】

その結果を表2に示す。

【0048】

【表1】

表1 原料過酸化水素水中の金属不純物

不純物	分析値 (ppm)
Al	770
Cu	0.2
Fe	4.5
K	132
Na	15160
Pb	2
Ca	0.6
Mg	0.6

【0049】

【表2】

表2 得られた精製過酸化水素水中の金属不純物量

	測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)		測定限界 (ppt)	測定値 (ppt)
Ag	0.5	ND	Mg	0.2	ND
Al	0.2	0.2	Mn	0.3	ND
As	2	ND	Mo	0.3	ND
Au	0.2	ND	Na	0.5	ND
B	4	ND	Nb	0.1	ND
Ba	0.1	ND	Ni	0.7	ND
Be	5	ND	Pb	0.1	ND
Bi	0.2	ND	Pd	0.3	ND
Ca	2	ND	Pt	0.2	ND
Cd	0.3	ND	Sb	0.3	ND
Co	1	ND	Si	70	ND
Cr	1	1	Sn	0.8	ND
Cu	0.5	ND	Sr	0.05	ND
Fe	0.5	0.7	Ta	0.1	ND
Ga	0.5	ND	Ti	2	ND
Ge	2	ND	Tl	0.1	ND
In	0.1	ND	V	1	ND
K	2	ND	Zn	2	ND
Li	0.02	ND	Zr	0.1	0.1

NDは測定限界以下

【0050】

【実施例2】

Alイオン濃度が0.9 ppmである以外、表1に示される金属イオン不純物を同等に含有する60.1重量%過酸化水素水に、酸性ピロリン酸ナトリウムを0.062 g/リットルとなるように添加したのち、3日間放置して熟成したのち、0.1 μ mの平均孔径のフィルターにて濾過した。添加した酸性ピロリン酸ナトリウム中のP原子と、Al原子との比（Al/P原子比）は、0.052であった。

【0051】

この過酸化水素水を、実施例1と同じように、イオン交換樹脂と接触させて精製した。得られた過酸化水素水の金属イオン不純物濃度は、Alイオン濃度が81 pptであり、他の金属イオン不純物は実施例1と同様に除去されていた。

【0052】

【比較例1】

実施例1において、H⁺型カチオン交換樹脂処理を行い、さらに炭酸水素イオン型アニオン交換樹脂に通液した後の出口から過酸化水素水を取り出し、不純物が高度に除去された超純水で希釈して31重量%の過酸化水素水を調製した。得られた過酸化水素水の金属イオン不純物濃度は、Naイオン濃度が21 ppt、Kイオン濃度が14 ppt、Alイオン濃度が38 pptと高くなっていた。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属イオン不純物が含まれた過酸化水素水を精製して、金属イオン不純物が極力除去された高純度な過酸化水素水を製造する方法を提供する。

【解決手段】 金属イオン不純物が含まれた過酸化水素水を

H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させた後、

炭酸イオン(CO_3^{2-})型または炭酸水素イオン(HCO_3^-)型アニオン交換樹脂と接触させ、

次いで、 H^+ 型カチオン交換樹脂と接触させることを特徴としている。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [300046821]

1. 変更年月日 2000年 6月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都中央区日本橋本町三丁目1番13号

氏 名 三徳化学工業株式会社